

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-084661

(43)Date of publication of application : 26.03.1990

(51)Int.Cl.

G03G 5/06

C09B 47/04

C09B 67/50

(21)Application number : 01-004451

(71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 11.01.1989

(72)Inventor : TOKURA YOSHINORI

SUZUKI SHINICHI

GODA JUNKO

TODA HIDEO

ITSUBO AKIRA

SASAKI TOMOKO

(30)Priority

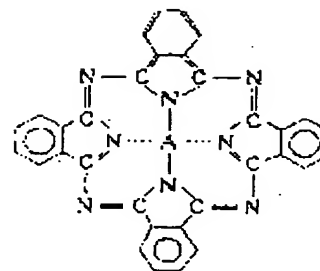
Priority number : 63158632 Priority date : 27.06.1988 Priority country : JP

## (54) PHOTOCONDUCTOR AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject photoconductor having stability against heat and light, and sufficient sensitivity even at a long wavelength region (a near infrared region) by comprising mixed crystals of specified phthalocyanines contg. different center substances respectively in the photoconductor.

CONSTITUTION: The photoconductor having the sensitivity at a visual and an infrared regions comprises the mixed crystals of the phthalocyanines contg. the different center substances respectively. In formula I, A is a substance capable of forming a covalent bond or a coordinate bond with phthalocyanine. The substance A is composed of H<sub>2</sub>, Li, Na, K, Cu, Ag, Au, Be, Mg, Ca, Ba, Zn, Cd, Hg, etc., are group IIa, IIIa, IVa, Va, VII, Ib, IIb, IIIb, IVb, VIb elements or a compd. contg. its element such as a halide, an oxide or cyanate, etc. Thus, the photoconductor is applicable to the charge generating substance of the photoconductor having the sufficient sensitivity for a long wavelength light source such as a near infrared sensor or a semiconductor laser, etc.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-84661

⑬ Int. Cl.<sup>1</sup>

G 03 G 5/06  
C 09 B 47/04  
67/50

識別記号

3 7 1

庁内整理番号

6906-2H  
7537-4H  
7433-4H

⑭ 公開 平成2年(1990)3月26日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 光導電体及びその製造方法

⑯ 特 願 平1-4451

⑰ 出 願 平1(1989)1月11日

優先権主張 ⑱ 昭63(1988)6月27日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-158632

㉑ 発 明 者 十 倉 好 紀 東京都調布市多摩川1丁目8番地5 西調布住宅RH304  
㉒ 発 明 者 鈴 木 慎 一 茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱油化株式会社新素材研究所内  
㉓ 発 明 者 郷 田 純 子 茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱油化株式会社新素材研究所内  
㉔ 発 明 者 戸 田 秀 夫 茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱油化株式会社新素材研究所内  
㉕ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号  
㉖ 代 理 人 弁理士 長谷 正久 外1名  
最終頁に続く

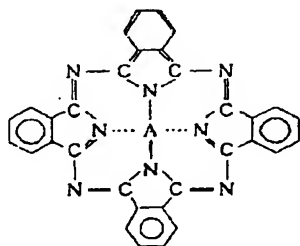
明 細 書

1. 発明の名称

光導電体及びその製造方法

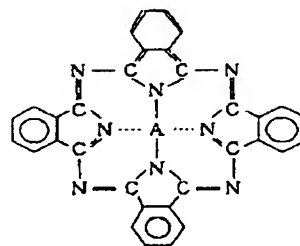
2. 特許請求の範囲

(1) 下式で示されるフタロシアニン化合物の中心物質の異なる混晶を有する光導電体。



(式中、Aはフタロシアニンと共有結合又は配位結合をなし得る物質である。)

(2) 下式で示される中心物質の異なるフタロシアニン化合物2種以上を気相状態を経て基板上に再凝集させることを特徴とする光導電体の製造方法。



(式中、Aはフタロシアニンと共有結合又は配位結合をなし得る物質である。)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、有機光導電体に関する。詳しくは、フタロシアニンの混晶を含有する可視域及び近赤外線に感度を有する有機光導電体に関する。

(従来の技術)

光導電性を有する材料は、電子写真感光体材料、各種センサー、撮像管材料として、種々検討され、また実用にも供されている。

これ等の例として、無機材料では、非晶質セレ

ン、非晶質シリコン、塩化カドミウム、酸化亜鉛、セレン・砒素合金等が知られている。また有機材料では、カルバゾール、アントラセン、ピラゾリン類、オキサジアゾール類、ヒドラゾン類などの低分子の有機材料や、フタロシアニン顔料、アゾ顔料、シアニン染料、多環キノン顔料、ペリレン系顔料、インジゴ染料などの有機顔料や染料が知られている。

一方、近年、インテリジェントコピアをはじめとする画像処理機能を有する複写機やコンピュータのアウトプット用のプリンター等の電子写真用感光体の光源としてArレーザー、He-Neレーザー等の気体レーザーや半導体レーザーが特に有望視されており、中でも半導体レーザーは装置の小型化、軽量化、低コスト化が可能であることから注目を集めている。半導体レーザーは気体レーザーと比較して低出力であり、発振波長も長波長域(約780nm以上)であることから、長波長域に感度を有する光導電性化合物も一部提案されている。(特開昭60-19144号、同60-111248号公報

等)

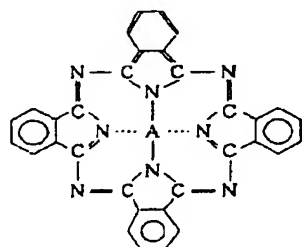
(発明が解決しようとする課題)

しかし、従来の有機光導電体は一部実用化されているものの、感度、安定性、寿命等の特性において、必ずしも満足し得るものではないのが実状である。また、半導体レーザーの発光域である長波長域に感度のよい新規な光導電体の出現が望まれている。

本発明は、然、光に対し安定でかつ長波長域(近赤外域)においても十分な感度を有する新規な有機光導電体を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明は、下式で示されるフタロシアニン化合物の中心物質の異なる混晶を有する可視及び赤外域に感度を有する光導電体及びその製造方法を提供するものである。



(式中、Aはフタロシアニンと共有結合又は配位結合をなし得る物質である。)

上式において、フタロシアニンと共有結合又は配位結合をなし得る物質Aとしては、H<sub>2</sub>、Li、Na、K、Cu、Ag、Au、Be、Mg、Ca、Ba、Zn、Cd、Hg、Al、Se、Ga、Y、In、Tl、Si、Ti、Ge、Zr、Sn、Hf、Pb、V、Nb、Sb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Te、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Th、Pa、U、Np、Am等、周期表のIIa族、IIIa族、IVa族、Va族、VI族、Ib族、IIb族、IIIb族、IVb族、Vb族に属す

る元素の単体又はこれらを含む化合物、例えば、ハロゲン化物、酸化物、シアニ化物等の化合物である。

上記一般式で表わされるフタロシアニン化合物は公知方法(例えば、G.I. Byrne, R.P. Linstead, A.R. Lowe, J.Chem. Soc., 1934, p1017等参照)により合成される。好ましくは、H<sub>2</sub>-フタロシアニン、Cu-フタロシアニン、Fe-フタロシアニン、Co-フタロシアニン、Pb-フタロシアニン、VO-フタロシアニン、TiO-フタロシアニン、TiCl<sub>2</sub>-フタロシアニン、GeCl<sub>2</sub>-フタロシアニン等が例示される。

本発明の光導電体は、中心物質Aの異なる2種以上のフタロシアニン化合物の混晶を有するものである。フタロシアニン化合物の組合せの例としては、例えば、2種のフタロシアニンの場合、H<sub>2</sub>-フタロシアニンとCu-フタロシアニン、TiO-フタロシアニン又はVO-フタロシアニン；Cu-フタロシアニンとTiO-フタロシアニン又はVO-フタロシアニン；及びTiO-フタロシアニンとVO-

フタロシアニン等の組合せが例示される。この場合2種のフタロシアニンの混合割合は任意であるが、0.1～99.9%、好ましくは10～90%、さらに好ましくは25～75%である。

本発明に用いられる混晶は前記一般式で表わされるフタロシアニン化合物の2種以上を1 Torr以下の、好ましくは0.1 Torr以下の、さらに好ましくは $1 \times 10^{-4}$  Torr以下の真空中で、同時に、又はそれぞれ別の加熱装置によりフタロシアニンの昇華温度以上、好ましくは、450～500℃に加熱して気化させたものを、昇華温度以下、好ましくは300℃以下の基板上に再凝集させることにより得られる。

ここで用いられる基板には、Ag、Au等の金属、ガラス、プラスチック等が、又、基板の形態としては板状、ドラム状、ベルト状等がある。

フタロシアニンは通常、フタロシアニンパウダーが用いられるが、好ましくはあらかじめ2種のフタロシアニンを硫酸に溶解したものを水中で再沈させた分子状混合物を用いる。

たり、又はボールミルなどの手段により微細粒子とし、これを適当な溶剤中に分散した液又は必要に応じてこれに結合剤樹脂を溶解した分散液を基板上に塗布し乾燥して光導電体として用いることも可能である。

当該結合剤としては任意の樹脂を用いることができるが特に誘電率が高い電気絶縁性のフィルム形成性高分子重合体が好ましい。斯かる重合体としては例えば次のものが挙げることができる。

- a) ポリカーボネート
- b) ポリエステル
- c) メタクリル樹脂
- d) アクリル樹脂
- e) ポリ塩化ビニル
- f) ポリ塩化ビニリデン
- g) ポリスチレン
- h) ポリビニルアセテート
- i) スチレン-ブタジエン共重合体
- j) 塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体

上記のような真空中で加熱昇華を行う装置として真空蒸着装置、昇華炉等が考えられる。

上記のように加熱によりフタロシアニンの気化を行うものの他に、フタロシアニンに加速された粒子を衝突させることにより気化を行うことも可能であり、この為にはスパッタリング装置が用いられる。

このような方法で得られるフタロシアニン混晶体のX線回折のピークの回折角は、原料に用いた夫々のフタロシアニン単体のピークパターンとは異なるパターンを示す。このことは、得られた混晶の面間隔が、原料となる夫々のフタロシアニンの面間隔とは異なっていることを意味しており、得られた混晶は原料に用いたフタロシアニンの単なる物理的混合物とは異なるものである。この混晶はそれだけでも光導電体として機能するが、原料となるフタロシアニンと共に用いることもできる。フタロシアニン混晶は、通常は、そのまま基板上の薄膜として光導電体に用いるが、基板から剝離してパウダー状にしたものを加圧成型し

- k) 塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体
- l) 塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体
- m) シリコン樹脂
- n) シリコン-アルキッド樹脂
- o) フェノール-ホルムアルデヒド樹脂
- p) スチレン-アルキッド樹脂
- q) ポリ-N-ビニルカルバゾール
- r) ポリビニルブチラール

#### (発明の効果)

本発明の光導電材料は近赤外線センサーや半導体レーザー等の長波長光源に対しても十分な感度をもつ電子写真感光体の電荷発生物質としての応用が可能である。

#### (実施例)

次に本発明を実施例により具体的に説明するが、これにより本発明の実施の態様が限定されるものではない。

#### (実施例1)

タングステンボート2個を有するベルシャー型

蒸着装置のタングステンボートそれぞれにCu-フタロシアニンとH<sub>2</sub>-フタロシアニン各100mgを入れ、ベルジャー内を $2 \times 10^{-4}$ Torrに排気した。それぞれの蒸着源を、約450℃に加熱し、蒸着速度(膜厚モニターにより測定)が200Å/min一定となる様にコントロールした後にシャッターを開き、室温のアルミニウム基板上にCu-フタロシアニンとH<sub>2</sub>-フタロシアニンを膜厚が2000Åとなるように約1分間堆積し製膜した。

この薄膜を剝離して測定したX線回折図を図1に示した。図1には比較として、Cu-フタロシアニンとH<sub>2</sub>-フタロシアニンのパウダーを単にメノウで混合したものの回折図も示した。これより、本方法で作製した膜は2種のフタロシアニンが分子状に混合し1つの結晶となっていることがわかる。

混晶の主要ピークの回折角は $6.78^\circ$ であった。  
(比較例1)

Cu-フタロシアニン単独を通常の蒸着装置を用いた他は実施例1と同様にして製膜した。X線回

折の主要ピークの回折角は $6.72^\circ$ であった。  
(比較例2)

折の主要ピークの回折角は $6.82^\circ$ であった。

(比較例2)

H<sub>2</sub>-フタロシアニン単独を用いた他は比較例1と同様にして製膜した。

X線回折の主要ピークの回折角は $6.72^\circ$ であった。

(実施例2)

実施例1と同様にTiO-フタロシアニンとCu-フタロシアニンを蒸着し製膜した。

(実施例3)

Cu-フタロシアニンとH<sub>2</sub>-フタロシアニンのそれぞれ1.8mmolを50mlの硫酸中に溶解し、不溶物を濾別した後、600mlの水で再沈させた。得られたパウダーを大量の水、エタノールを用いて十分に洗浄した後、真空中、70℃で乾燥することにより分子状混合物を得た。

通常の蒸着装置を用い、この分子状混合物100mgを $2 \times 10^{-4}$ Torrの真空中でタングステンボートを用いて分子状混合物の昇華温度(約450℃)に加熱、気化を行い、室温状態のアルミニウム板

上に膜厚が2000Åとなるように堆積し製膜した。

X線回折の主要ピークの回折角は $6.74^\circ$ であった。

(実施例4)

Cu-フタロシアニンとH<sub>2</sub>-フタロシアニンのモル数を0.9mmolと2.7mmolに変え実施例3と同様の方法で製膜した。主要ピークのX線回折角は $6.7^\circ$ であった。

(実施例5)

Cu-フタロシアニンとH<sub>2</sub>-フタロシアニンのモル数を2.7mmolと0.9mmolに変え実施例3と同様の方法で製膜した。X線回折の主要ピークの回折角は $6.77^\circ$ であった。

(比較例3)

Cu-フタロシアニン、3.6mmolを実施例3と同様の方法で製膜した。X線回折の主要ピークの回折角は $6.68^\circ$ であった。

(比較例4)

H<sub>2</sub>-フタロシアニン、3.6mmolを実施例3と

同様の方法で製膜した。X線回折の主要ピークの回折角は $6.78^\circ$ であった。

これらの結果よりX線回折の混晶の主要ピークは夫々の単体の主要ピークの回折角の中間に位置し、単体とは異なる面間隔を有することがわかる。

(実施例6)

Cu-フタロシアニン、1.8mmolとTiO-フタロシアニン1.8mmolを実施例3と同様の方法で製膜した。

(実施例7)

実施例1に於いて、Cu-フタロシアニンの代わりにTiO-フタロシアニンを用いた他は同様な方法で製膜した。この薄膜を剝離して測定したX線回折図を図2に示した。

図2には比較として、TiO-フタロシアニン単独及びH<sub>2</sub>-フタロシアニン単独を通常の蒸着装置を用いて実施例と同様にして製膜したものの回折図も示した。

これより、本方法で作成したものは原料に用いた2種のフタロシアニン単体のピークの他に

7.56°, 10.22°, 22.52°に新しいピークが出現し、2種のフタロシアニンが分子状に混合し一つの結晶となっていることがわかる。

(比較例5)

TiO<sub>2</sub>-フタロシアニン単独を通常の蒸着装置を用いた他は実施例1と同様にして製膜した。

X線回折の主要なピークの回折角は9.32°, 13.08°であった。

(評価例)

上記実施例1～6及び比較例1～4のアルミニウム板上のフタロシアニンの上に、p-ジエチルアミノベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン200mgとポリカーボネート樹脂「ユーピロンE-2000」(三菱ガス化学社製)200mgとテトラヒドロフラン2.5mlに溶解した溶液を塗布し乾燥時の膜厚15μとすることにより電子写真感光体を得た。

これらの感光体について以下の方法で電子写真特性の評価を行った。

スタティック方式で-6kVの電圧でコロナ帯電

し、暗所に10秒間保持して初期表面電位を測定したのち、タングステンランプを光源として試料面照度が20ルクスとなるように白色光を露光し、初期表面電位が1/2に減衰するまでの時間を測定し感度E1/2(Lux・sec)を求めた。

また長波長の光に対する感度の測定を以下の方法で行った。

まず感光体を暗所でコロナ帯電し10秒間保持した後にキセノンランプ光をモノクロメーターを用いて800nmに分光した単色光を感光体に照射した。そしてその表面電位が1/2に減衰するまでの時間(秒)を求め露光量(μJ/cm<sup>2</sup>)を算出した。

これらの結果を表1に示す。

表-1

光導電体	初期帯電圧	800nmでの 露光量(μJ/cm <sup>2</sup> )
実施例1	1080	1.4
2	1170	1.2
3	1065	1.2
4	1200	1.9
5	1095	2.1
6	1110	1.1
7	1070	0.9
比較例1	1110	19.6
2	1140	11.2
3	1075	18.5
4	1060	10.3
5	1100	2.5

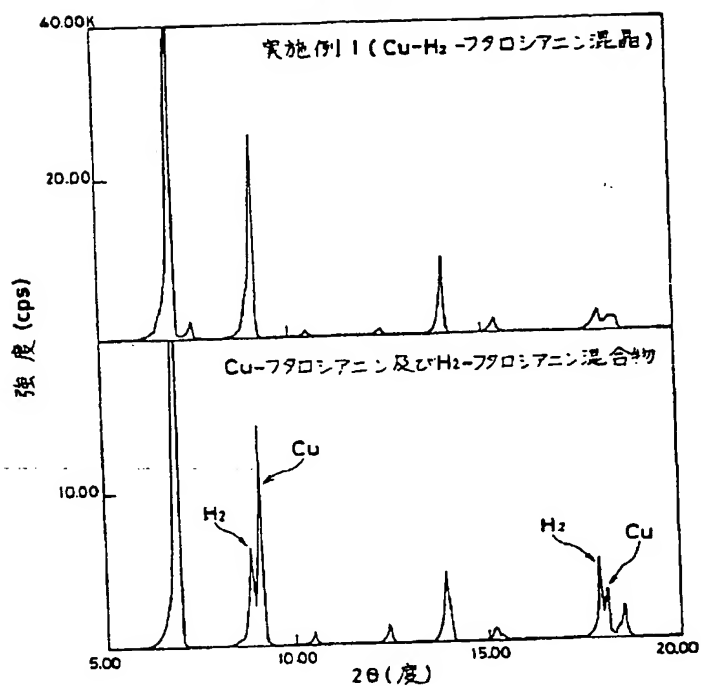
表1より明らかなように本発明の光導電体を用いた感光体は比較例と比べ半導体レーザーの発振波長である800nm付近で優れた感度を有していることが判る。

4. 図面の簡単な説明

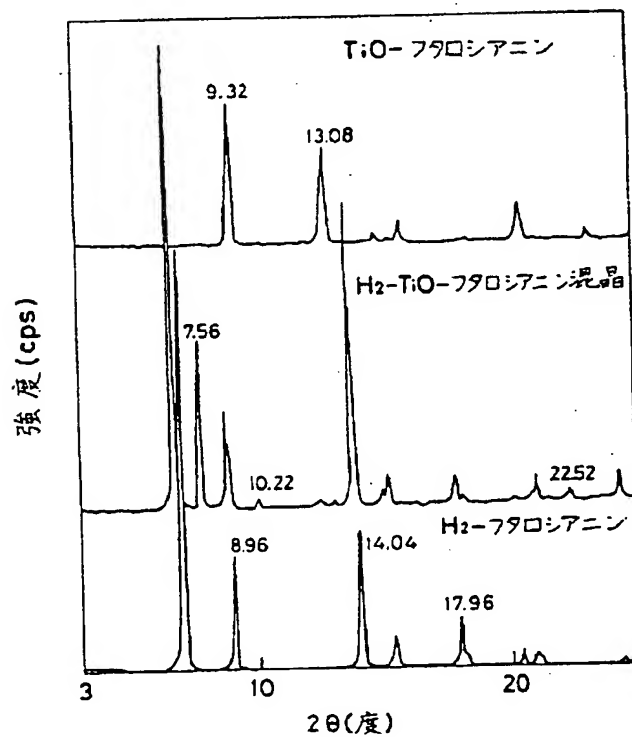
第1図は実施例1で得られた光導電体及び比較混合物の、第2図は実施例7で得られた光導電体及びそれに用いた原料のX線回折パターンを示す図である。

特許出願人 三菱油化株式会社  
代理人 弁理士 長谷正久  
代理人 弁理士 山本隆也

第 1 図



第 2 図



第1頁の続き

⑫発明者 伊 坪 明

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱油化株式会社新素材研究所内

⑬発明者 佐々木 智子

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱油化株式会社中央研究所内

手続補正書 (自発)

平成 1 年 4 月 14 日

特許庁長官 吉田 文毅 殿

1 事件の表示

平成 1 年 特許願 第 0 0 4 4 5 1 号

〔 特許法第42条の2第1項の規定による  
特願昭63-158632号の優先権主張出願 〕

2 発明の名称

光導電体及びその製造方法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

氏名 (605) 三菱油化株式会社

5 代理人

住所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

三菱油化株式会社内

氏名 (8191) 弁理士 長谷 正久



5 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

7 補正の内容

明細書の第3頁第9行に「インテリジェントコピー」とあるのを、「インテリジェント複写機」と補正する。

以 上

